

Atty Dkt. No.
41724W002

#4

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: PHILIPP ALBERT, et al.

Serial No.: 09/811,822

Group Art Unit: 1755

Filed: March 20, 2001

Examiner: Unassigned

For: ORMOCERS, METHOD FOR THEIR PRODUCTION, AND THEIR USE

CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY

ATTENTION: BOX MISSING PARTS
Asst. Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231


Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, Applicants hereby claim the benefit of the filing date of German Patent Appln. No. 100 16 324.6, filed in Germany on March 31, 2001.

In support of this priority claim, Applicants submit herewith a certified copy of the priority application.

Respectfully submitted,

By


Robert G. Weifacher, Reg. No. 20,531
1850 M Street, N.W., Suite 800
Washington, D.C. 20036
Telephone: (202) 659-2811
Facsimile: (202) 263-4329

Dated: July 10, 2001

CIPA

JUL 10 2001

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



CIF
JUL 10 2001

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

100 16 324.6

Anmeldetag:

31. März 2000

Anmelder/Inhaber:

Röhm GmbH & Co KG, Darmstadt/DE;
Degussa Dental GmbH & Co KG, Hanau/DE.

Erstanmelder:

Degussa-Hüls AG, Frankfurt am Main/DE;
Röhm GmbH, Darmstadt/DE.

Bezeichnung:

Ormocere, Verfahren zu deren Herstellung sowie
Verwendung

IPC:

C 08 G, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. April 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

Ormocere, Verfahren zu deren Herstellung sowie Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Ormocere erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer Siliciumverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie
5 Verwendung.

Ormocere sind eine neue Klasse von Verbundwerkstoffen, die aus atomaren Keramik- und Kunststoff-Netzen bestehen, welche sich miteinander verbinden und durchdringen. Der Name [®]ORMOCER ist ein Kürzel für „ORGanically MODified
10 CERamics„.

Die Herstellung dieser an Silicone erinnernden Polymere erfolgt nach einem Sol-Gel-Prozess in Anwesenheit saurerer oder basischer Katalysatoren. Ormocere sind dementsprechend anorganisch-organische Polymere.

15 Ormocere sind an sich bekannt. So beschreibt beispielsweise WO 92/16 571 ein Verbundmaterial, das durch Hydrolyse und Kondensation von Siliciumverbindungen, die ethylenisch ungesättigten Gruppen enthalten, gewonnen wird.

Von den organischen Monomeren ist beschrieben, daß diese
20 entweder durch radikalische Initiatoren oder durch Ringöffnungspolymerisation ein organisches Netzwerk bilden. Offenbart sind insbesondere (Meth)acrylatverbindungen und Norbonenderivate.

Nachteilig bei Verwendung von (Meth)acrylaten ist
25 insbesondere der Schrumpf, der durch die radikalische Polymerisation auftritt. Des weiteren sind freigesetzte Methacrylate gesundheitsschädlich.

Darüber hinaus wird die radikalische Polymerisation durch Luftsauerstoff inhibiert. Dies kann zur Bildung einer sog.
30 Schmierschicht führen.

Falls Monomere verwendet werden, die durch Ringöffnung polymerisiert werden, wird häufig eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit erzielt. Darüber hinaus ist deren Umsatz relativ gering, so daß die mechanischen

5 Eigenschaften des Verbundwerkstoffes nachteilig beeinflußt werden. Des weiteren können Färbungen je nach eingesetztem Ringöffnungskatalysator auftreten.

Darüber hinaus sind Ormocere bekannt, deren organische Monomere durch kationische Polymerisation von

10 Trioxaspiroverbindungen erhalten werden. Diese Monomere zeigen gegenüber herkömmlichen Methacrylatmonomeren einen stark verringerten Schrumpf. Nachteilig hierbei ist jedoch, daß die Herstellung dieser Spiroverbindungen aufwendig ist und daher diese Monomere sehr teuer sind.

15 Diese Ormocere werden beispielsweise in DE-A-41 33 494 offenbart. Sie dienen als Dentalharzmassen, wie sie insbesondere zur Füllung von kariösen Kavitäten eingesetzt werden. Dementsprechend ist die geringe Polymerisationsgeschwindigkeit der Spiroetaverbindungen ein äußerst großer

20 Nachteil.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Ormocere anzugeben, deren organisches Netzwerk mit hoher Geschwindigkeit polymerisiert werden kann, ohne daß

hierdurch eine hohe Volumenkontraktion auftritt.

25 Aufgabe der Erfindung ist weiterhin die Angabe von Verbundwerkstoffen der zuvor genannten Art, die nach Härtung der organischen Matrix eine hohe Abriebfestigkeit, hohe Härte, hohe Zähigkeit, hohe Druckfestigkeit und eine ausgezeichnete Kratzfestigkeit der Oberfläche aufweisen.

30 Darüber hinaus sollte das gehärtete Ormocer eine hervorragende Polierbarkeit zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist des weiteren ein Verfahren zur Herstellung von Ormoceren sowie deren Verwendung.

Die Lösung dieser sowie weiterer im einzelnen nicht näher genannter Aufgaben, die sich jedoch für den Fachmann in naheliegender Weise aus dem Stand der Technik ergeben, gelingt durch ein Ormocer der eingangs erwähnten Art, welches die Merkmale des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1 aufweist. Zweckmäßige Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Ormocers werden in den von Anspruch 1 abhängigen Ansprüchen unter Schutz gestellt.

Hinsichtlich des Verfahrens und der Verwendung bieten die Ansprüche 9, 10 und 11 einen Vorschlag für die Lösung der oben angegebenen Probleme an.

Dadurch, daß mindestens eine Siliciumverbindung Vinyletherreste der Formel (I) umfaßt



worin R Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen, gelingt es auf nicht vorhersehbare Weise Ormocere erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer Siliciumverbindungen zu stellen, wobei die Ormocer-Matrix mit hoher Geschwindigkeit über die organischen Reste gehärtet werden kann, ohne daß hierdurch eine hohe Volumenkontraktion auftritt.

Darüber hinaus werden folgende Vorteile erzielt:

- ⇒ Die vollständig gehärteten Ormocere weisen eine hohe Haltbarkeit, eine hohe Druckfestigkeit, eine ausgezeichnete Polierbarkeit, eine hohe Kratzfestigkeit der Oberfläche sowie ein ausgezeichnetes Elastizitätsmodul auf.
- ⇒ Darüber hinaus sind die Ausgangsverbindungen erfindungsgemäßer Ormocere kostengünstig herzustellen und leicht erhältlich.

⇒ Des weiteren zeigen die Ormocere bei Härtung der organischen Matrix nur einen äußerst geringen oder keinen Schrumpf.

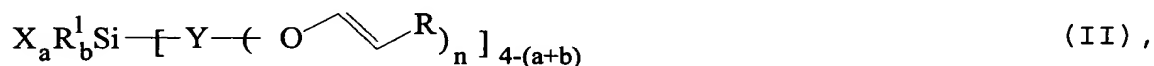
⇒ Ein weiterer Vorteil erfindungsgemäßer Ormocere besteht darin, daß die organische Matrix besonders leicht photochemisch gehärtet werden kann, wobei der Verbundwerkstoff vor Härtung der organischen Matrix besonders leicht zu bearbeiten ist.

Wie eingangs erwähnt, sind „[®]Ormocere“, die teilweise auch als „Ormosile“ bezeichnet werden, Verbundwerkstoffe, die ein ineinander verflochtenes Netzwerk aus organischen und anorganischen Polymeren aufweisen. Der Ausdruck Netzwerk bezeichnet eine dreidimensionale Anordnung miteinander kovalent verbundener Stoffe. Hierbei füllt das organische Netzwerk Leerstellen des anorganischen Netzwerkes aus, so daß beide Netzwerke ineinander fest verbunden sind.

Anorganisch bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Hauptketten insbesondere aus -Si-O- Bindungen gebildet werden, die sowohl linear als auch verzweigt sein können. Die Si-Atome des anorganischen Netzwerkes können teilweise durch andere Metall- oder Halbmetallatome, wie beispielsweise Al, B, Zr, Y, Ba und/oder Ti ersetzt werden.

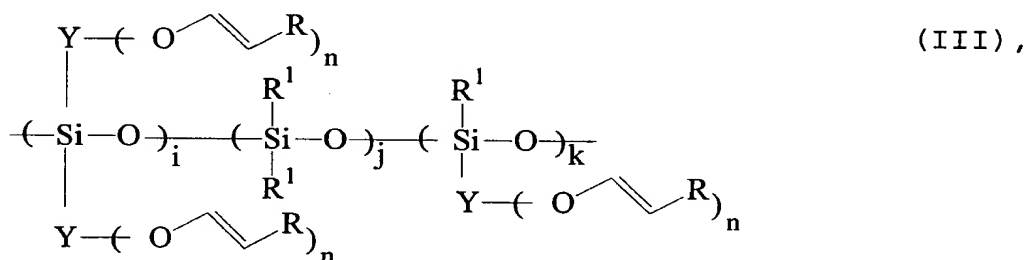
Das organische Netzwerk wird durch Polymerisation von organischen Monomeren, insbesondere von Vinyletherresten erhalten, wobei auch weitere Monomere, die mit Vinyletherresten der Formel (I) copolymerisierbar sind, umfaßt sein können.

Erhältlich ist das anorganische Netzwerk erfindungsgemäßer Ormocere durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer Siliciumverbindungen, wobei bevorzugte Siliciumverbindungen Monomere Silane der Formel (II)



worin der Rest R unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, der Rest R¹ unabhängig ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, der Rest X eine hydrolysierbare Gruppe und der Rest Y unabhängig einen unsubstituierte oder substituierte aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatome bedeuten, wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch O, C=O, -CO₂-, -SiR₂- und/ oder -SiR₂O- ersetzt sein können, und a eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3, b eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 2 und n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 darstellen, oder

cyclische, verzweigte oder lineare Oligo- bzw. Polysiloxane sind, umfassend Struktureinheiten der Formel (III)



worin die Reste R, R¹ und Y sowie die Zahl n die zuvor genannte Bedeutung haben, i, j und k unabhängig eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 15 sind, wobei jedoch i und k nicht gleichzeitig 0 sein können.

Die aliphatischen Reste sind Alkenyl- und/oder Alkylreste mit 1-30, vorzugsweise mit 1-20 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit 1-6 Kohlenstoffatomen, die gradkettig, verzweigt oder cyclisch sein können.

Spezielle Beispiele für Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl.

Des weiteren werden Cycloalkylreste umfaßt, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen. Spezielle Beispiele sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Norbonyl.

5 Zu den Alkenylresten gehören unter anderem Vinyl, Allyl, 2-Butenyl, Cyclopentenyl und Cyclohexenyl.

Darüber hinaus können die Silane der Formeln (I), (II) oder (III) auch aromatische Reste umfassen. Zu den bevorzugten Arylresten gehören Phenyl, Diphenyl und Naphthyl.

10 Diese Reste können ggf. ein oder mehrere Substituenten tragen, z.B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Aralkyl, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Trialkylamonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Nitro und Epoxyl.

15 Hydrolysierbare Gruppen sind Reste, die unter Einwirkung von Wasser freigesetzt werden. Hierzu gehören unter anderem Hydroxygruppen, Halogene, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, Aryloxy-, Alkoxy- und/oder Acyloxy-Reste. Die hydrolysierbaren Gruppen werden in den Formeln (II) und
20 (III) als X bezeichnet, wobei auch der Rest Y, je nach Aufbau unter Umständen durch Wasser freigesetzt werden kann.

Die Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy- und Alkylcarbonylreste leiten sich vorzugsweise von zuvor genannten Alkyl- und
25 Arylresten ab. Zu diesen gehören unter anderem Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t-Butoxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Benzyloxy, 2-Phenylethyloxy und Tolyloxy. Diese Reste können ebenfalls die zuvor genannten
30 Substituenten aufweisen.

Spezielle Beispiele für Siliciumverbindungen der Formel (I) sind (4-(Vinyloxymethyl)cyclohexyl)methoxyethyl-trimethoxysilan; (4-(Vinyloxymethyl)phenyl)methoxyethyl-trimethoxy-

silan, 3,5-Divinylloxyphenyl-dimethyl-chlorsilan;
1,2-Di(4-(1-propenyloxymethyl)cyclohexyl)methoxyethyl-
1,2-dimethyl-1,2-Dimethoxysiloxan und 1,3,5,7-Tetra-
[(4-((1-propenyloxy)methyl)cyclohexyl)methoxyethyl]-
5 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan. Diese Verbindungen
können auch als Mischungen eingesetzt werden.

Die oben genannten Silane bzw. Siloxane sind Großteils
kommerziell erhältlich, darüber hinaus können sie in an
sich bekannter Weise synthetisch erhalten werden. Hierbei
10 können die genannten Reste X und Y als Anhaltspunkte
dienen. Hilfreiche Hinweise erfährt der Fachmann darüber
hinaus beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of
Industrial Chemistry, 5. Aufl.

15 Die Herstellung von Vinylverbindungen aus Vinylhalogeniden
und Alkoxiden wurde insbesondere von W. Reppe et al.,
Justus Liebigs Ann. Chem. 601 (1956) 81-110 beschrieben.
Des weiteren sind Transvinylierungsreaktionen bekannt, bei
denen eine Vinylgruppen eines Vinylethers oder Esters auf
20 einen Alkohol bzw. eine Säure übertragen wird. Beispielhaft
für viele seien folgende Literaturstellen genannt: N. D.
Field et al.: "Vinyl Ethers," in *High Polymers*, vol. 24,
Wiley, New York 1971, pp. 365-411; S. A. Miller: "Vinyl
Ethers," in *Acetylene, Its Properties, Manufacture and*
25 *Uses*, vol. 2, Ernest Benn Ltd., London 1966, pp. 198-231;
D. H. Lorenz: *Encyclopedia of Polymer Science and*
Technology, vol. 14, Interscience, New York 1971, pp. 504-
510.

30 Des weiteren können Vinylgruppen aus Allylgruppen durch
Isomerisierungsreaktionen erhalten werden. Die
Isomerisierung kann sowohl durch Addition von Base als auch
durch Einwirkung von Ru-Katalysatoren, wie $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$,
erfolgen.

Die Darstellung Silicium-organischer-Verbindungen erfolgt häufig über Chlorsilane, die im allgemeinen kommerziell erhältlich sind. Diese können beispielsweise in etherischer Lösung mit Grignard-Reagenzien (z. B. RMgI) zu Alkyl- oder Arylsilanen umgesetzt werden. Zur Herstellung von Si-H-Bindungen enthaltenden Organosilanen kann die Reduktion der entsprechenden Organohalogensilane mit Lithiumaluminiumhydrid herangezogen werden, die in Hydrosilylierungsreaktionen Verwendung finden.

- 10 Die oben genannten Siloxane können beispielsweise aus den entsprechenden Hydrogensiloxanen durch Hydrosilylierung mit (1-Propenoxy)vinylalkoxyalkanen erhalten werden. Hierbei reagiert hauptsächlich die Vinylalkoxygruppe mit der Si-H-Bindung des Hydrogensiloxans. Zur Katalyse dieser Reaktion werden im allgemeinen Pt, Rh, und/ oder Pd-Verbindungen eingesetzt. Bekannt sind unter anderem Karstedt und Wilkinson-Katalysatoren.

- (1-Propenoxy)vinylalkoxyalkanen können beispielsweise durch Isomerisierung aus Allylalkoxyvinylalkoxyalkanen gewonnen werden. Wertvolle Hinweise hierzu findet der Fachmann beispielsweise in J.V.Crivello, G.Löhden: „Synthesis and Potopolymerisation of 1-Propenyl Ether Functional Siloxanes“, in Chem. Mater., 1996, 8, 209-218.

- 25 Die Mischung, aus der die anorganischen Netzwerke erfindungsgemäßer Ormocere durch hydrolytische Kondensation erhältlich sind, können weitere organische Halbmetall- und Metallverbindungen aufweisen, die während der Hydrolyse in das anorganische Netzwerk eingebaut werden.

- 30 Zu diesen gehören unter anderem weitere Silane, die keine Vinylalkoxygruppe der Formel (I) aufweisen.

Beispiele hierfür sind $\text{CH}_3\text{-Si-Cl}_3$, $\text{CH}_3\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si-Cl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si-(OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2\text{=CH-Si-(OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-Cl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-Br}_2$.

Weiterhin können die Mischungen, aus denen erfindungsgemäße Ormocere hergestellt werden können, hydrolysierbare Aluminiumverbindungen aufweisen, wobei bevorzugte Ausführungsformen durch die allgemeine Formel AlR^2_3

- 5 dargestellt werden können, worin die Reste R^2 gleich oder verschieden Halogene, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkyl, Aryl und Hydroxy sein können. Besonders bevorzugte Reste ergeben sich aus den Gruppen, die beispielhaft für Siliciumverbindungen genannt wurden.

- 10 Zu bevorzugten Aluminiumverbindungen der vorgenannten Art gehören Aluminiumalkoxyde und Aluminiumhalogenide. Spezielle Beispiele sind $Al(OCH_3)_3$, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(OC_3H_7)_3$, $Al(OC_4H_9)_3$, $AlCl_3$ und $AlCl(OH)_2$.

- Des weiteren können hydrolysierbare Titan- oder Zirkonium-
15 verbindungen mit den Siliciumverbindungen cohydrolysiert werden. Bevorzugte Verbindungen können durch die allgemeine Formel $MX_oR^1_t$ dargestellt werden, worin M Ti oder Zr bedeutet, X und R^1 die in Formel (II) genannte Bedeutung haben, o eine ganze Zahl von 1 - 4 und t eine ganze Zahl
20 von 0 - 3 darstellt.

Konkrete Beispiele für Zr- und Ti-Verbindungen sind $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OCH_3H_7)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$, $ZrCl_4$, $Zr(OC_2A_5)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$ und $ZrOCl_2$.

- Darüber hinaus können auch Bor-, Zinn-, und Barium-
25 verbindungen in die Ormocere eingebaut werden. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise BCl_3 , $B(OCH_3)_3$, $B(OC_2H_5)_3$, $SnCl_4$, $Sn(OCH_3)_4$, $Ba(OCH_3)_3$, $Ba(OC_2H_5)_3$ und $Ba(OCOCH_3)_2$.

- Durch Einbau der schweren Elemente, insbesondere Zr, Ti oder Ba in die erfindungsgemäßen Ormocere kann die
30 Röntgenopazität des Verbundwerkstoffs verändert werden. Des weiteren ändern sich hierdurch die mechanischen Eigenschaften des gehärteten Komposits.

Die mechanischen Eigenschaften lassen sich darüber hinaus durch das Verhältnis der leicht hydrolysierbaren Gruppen, die in den o.g. Formeln durch X dargestellt werden, zu den weniger leicht hydrolysierbaren Gruppen, die durch R¹ dargestellt sind, beeinflussen. Der Rest Y in den obigen Formeln kann je nach Aufbau hydrolysierbar oder nicht hydrolysierbar sein.

Je höher der Anteil der hydrolysierbaren Gruppen zu den nicht hydrolysierbaren Gruppen, desto härter aber auch spröder wird der Werkstoff. Vorzugsweise liegt das Verhältnis dieser Gruppen, das durch hydrolysierbar zu nicht hydrolysierbar gegeben ist im Bereich von 1:1 bis 3:1, vorzugsweise 1,5:1 bis 2:1, wobei diese Werte als Mittelwert über die als Mischung einsetzbaren hydrolysierbaren Verbindungen zu verstehen ist.

Die Herstellung der anorganischen Netzwerke kann in der auf dem Gebiet der Poly(hetero)kondensation üblichen Art und Weise erfolgen. Werden vorwiegend Siliciumverbindungen eingesetzt, genügt zur hydrolytischen Kondensation in den meisten Fällen ein Beimischen von Wasser, bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung, wonach die resultierende Mischung einige Zeit gerührt wird.

Bei Anwesenheit von reaktiven Verbindungen, wie beispielsweise Metall-organischen Verbindungen von Aluminium, Titan oder Zirkonium, empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers, wobei diese auch verdünnt erfolgen kann.

Als besonders geeignet hat sich in vielen Fällen die Eintragung der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. von Molekularsieben, und wasserhaltigen, organischen Lösungsmitteln, wie 80%iges Ethanol, erwiesen. Im allgemeinen wird die hydrolytische Kondensation bei Temperaturen zwischen -20 Grad Celsius und 130 Grad

Celsius, vorzugsweise zwischen 0 und 30 Grad Celsius durchgeführt. Die Umsetzung kann sowohl in Masse als auch in einem Lösungsmittel erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind u.a. aliphatische Alkohole, wie Ethanol oder i-
5 Propanol, Ketone, insbesondere Dialkylketone, wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ether, zu diesen gehören Diethylether oder Dibutylether, THF, und Ester, wie Essigsäureethylester.

Vinyletherreste der Formel (I) sind kationisch
10 polymerisierbar. Dementsprechend findet die Herstellung der anorganischen Polymermatrix in neutralem oder basischem Medium statt. Dieses wird entweder durch ein basisches Lösungsmittel, wie beispielsweise Triethylamin, erzeugt oder durch Zugabe von basischen Hydrolyse- und
15 Kondensationskatalysatoren, wie NH_3 , NH_4F , NaOH , KOH und Methylimidazol.

Es hat sich insbesondere bei Verwendung von verschiedenen leicht hydrolysierbaren Verbindungen als bevorzugt erwiesen, nicht alle Ausgangsverbindungen zu Beginn der
20 Hydrolyse vorzulegen, sondern nur einen Teil dieser Verbindungen mit Wasser zu kontaktieren und anschließend andere Verbindungen zuzugeben. Gleiches gilt für die Wasserzugabe, die in mehreren Stufen erfolgen kann, wobei
nach jeder Wasserzugabe die Mischung für eine gewisse Zeit
25 gerührt wird. Diese Vorgehensweise kann erforderlich sein, falls Teile der hydrolisierten Verbindungen zur Präzipitation neigen.

Die Kondensationszeit richtet sich nach jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem ggf.
30 verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur usw. Im allgemeinen erfolgt die Polykondensation bei Normaldruck. Sie kann jedoch auch bei erhöhtem, oder bei verringertem Druck durchgeführt werden. Das so erhaltene Polykondensat kann entweder als solches oder nach Entfernung verwendeter

oder gebildeter leicht flüchtiger Stoffe, wie beispielsweise Lösungsmittel, eingesetzt werden.

Beispielsweise kann das Polykondensat Dentalwerkstoffen zugegeben werden, bevor das organische Netzwerk durch
5 geeignete Polymerisationskatalysatoren photochemisch und/oder thermisch gehärtet wird. Zum Entfernen von flüchtigen Bestandteilen kann die Reaktionsmischung bei vermindertem Druck und leicht erhöhter Temperatur, je nach Monomer bis ca. 80 Grad Celsius eingeengt werden.

10 Da die Polymerisation, wie nachfolgend beschrieben, vorzugsweise kationisch erfolgt, sollte nach einer basisch katalysierten Kondensation, der pH-Wert zumindest auf den Neutralpunkt gesenkt werden.

Vorzugsweise erfolgt die Bildung des organischen Netzwerks
15 durch kationische Polymerisation. Dementsprechend werden den Polykondensaten oder den Mischungen, aus denen diese erhalten werden, Polymerisationskatalysatoren beigegeben, die vorzugsweise Lewis- oder Brönstett-Säuren bzw. Verbindungen, die solche Säuren freisetzen, wie
20 beispielsweise BF_3 oder dessen etherische Addukte ($\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, usw.), AlCl_3 , FeCl_3 , HPF_6 , HAsF_6 , HSbF_6 , HBF_4 , denen unter Umständen ein halogenierter Kohlenstoff, wie beispielsweise Triphenylchlormethan
zugegeben wird, oder Substanzen, die nach Bestrahlen durch
25 UV oder sichtbares Licht oder durch Wärme und/oder Druck die Polymerisation auslösen, wie z.B. (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-tetrafluoroborat, substituierte Diaryliodoniumsalze und
30 Triarylsulfoniumsalze.

Diesen Initiatoren werden üblicherweise Beschleuniger, wie beispielsweise Peroxyverbindungen, insbesondere vom Perestertyp, Benzoinderivate, Benzilverbindungen, oder
35 Acylphosphinoxide beigelegt. Das Verhältnis von Initiator

zu Beschleuniger kann in weiten Grenzen von 1 : 0,001 bis 1:10 variiert werden, vorzugsweise wird jedoch ein Verhältnis von 1:0,1 bis 3:6 verwendet.

5 Besonders bevorzugte Polymerisationskatalysatoren enthalten Iodoniumsalze als Initiatoren sowie Benzoinderivate, wie Benzoin, α -Methylbenzoinmethylether, α -Dicarbonylverbindungen, wie 2,3-Butandion, Campherchinon, Benzil und dessen Derivate, wie ω,ω -Dimethoxy- ω -phenylacetophenon, 10 α -Hydroxyalkylphenonderivate, wie 1-Benzolcyclohexan-1-ol, sowie Acylphosphinoxidverbindungen, wie Benzoyldiphenylphosphinoxid, Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (weitere sind in EP 0073413 beschrieben) als Beschleuniger.

15 Besonders geeignete Diaryliodoniumverbindungen sind beispielsweise Diphenyliodoniumhexafluorophosphat, Bis-(4-methylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat, Dinaphthyliodoniumhexafluoroantimonat, und Phenyl-4- 20 methylphenyliodoniumhexafluoroantimonat.

Die Iodoniumsalze enthaltenden Polymerisationskatalysatoren lassen sich häufig durch Licht im Wellenlängenbereich von 200 bis 500 Nanometer, vorzugsweise durch sichtbares Licht 25 im Bereich von 380 bis 500 Nanometer initiieren.

Überraschend wurde festgestellt, daß diese Initiatoren Vinyletherreste der Formel (1) auch in den Polykondensaten besonders effektiv und schnell härten. Hierbei ist es nicht notwendig den Werkstoff während der gesamten Härungszeit 30 zu bestrahlen, da nach einer ausreichenden Initiierung der Dentalwerkstoff vollständig durchhärtet. Diese Eigenschaft ist besonders bei dem Einbringen von Füllungen nützlich.

Bevor das organische Netzwerk gebildet wird, können der 35 hydrolysierbaren Siliciumverbindung bzw. dem hieraus hergestellten Polymerisat weitere ethylenisch ungesättigte,

insbesondere kationisch polymerisierbare Monomere beigelegt werden.

Hierbei kann es sich sowohl um monofunktionale als auch um polyfunktionale Monomere handeln. Zu den monofunktionalen Monomeren gehören u.a. Vinylester, wie Vinylacetat, Vinyl ether, wie z.B. Propylvinylether, Butylvinylether, 2-Methylpropylvinylether, Pentylvinylether, Hexylvinylether, ((1-Propenoxy)ethyl)trimethylsilan, ((1-Propenoxy)ethyl)triethylsilan, und Vinylaromaten, wie z.B. Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z.B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten an dem Ring, wie beispielsweise Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole.

Beispiele polyfunktionaler Monomere sind 1,3,5-Benzoltricarbonsäure-tris-4-(ethenyloxy)butanolester; Butandisäure-bis-(4-ethenyloxy)butanolester; Bis-[(4-((ethenyloxy)methyl)cyclohexyl)methyl]pentandioat; 2,2-Bis[4,1-phenyloxy-4-((ethenyloxy)methyl)cyclohexyl]-methylpropan; Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure-(4-((ethenyloxy)methyl)cyclohexyl)methanoldiester und Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure-2-(ethenyloxy)ethanoldiester.

Die erfindungsgemäßen Ormocere werden vorzugsweise dadurch hergestellt, daß man die Komponenten mischt, danach die Siliciumverbindungen basisch hydrolysiert und anschließend die ethylenisch ungesättigten Reste kationisch polymerisiert.

Wie zuvor erwähnt finden Ormocere hauptsächlich in Dentalwerkstoffen Anwendung. Dentalwerkstoffe sind Materialien für die Zahnfüllung, Inlays oder Onlays, Zahnzemente, Glasionomerzemente, Komposmere,

Verblendmaterialien für Kronen und Brücken, Materialien für künstliche Zähne, Dentinbondings, Unterfüllmaterialien, Wurzelfüllmaterialien oder sonstige Materialien für die prothetische, konservierende und präventive Zahnheilkunde.

5 Insbesondere fallen unter den Begriff Dentalwerkstoff auch Komposits für zahnmedizinische und zahntechnische Einsatzzwecke, Versieglermaterialien, selbsthärtende Komposits, Stumpfaufbaumaterialien, Verblendkunststoffe, hoch- und normalgefüllte Dualzemente sowie normalgefüllte
10 fluoridhaltige Zahnlacke.

Die erfindungsgemäßen Ormocere können ohne Zugabe weiterer Stoffe als Dentalwerkstoff eingesetzt werden. Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit, der mechanischen Eigenschaften und aus ästhetischen Gründen, können vor
15 Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Bindungen weitere Monomere, die oben genannt sind, als Bindemittel und weitere Füllstoffe zugegeben werden.

Die Verwendung anorganischer Füllstoffe in
20 Dentalwerkstoffen ist an sich bekannt. Die Füllstoffe dienen insbesondere zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Als Füllstoff werden unter anderem Quarze, gemahlene Gläser, Aerosile, sphärische SiO_2 -Partikel, die ggf. mit Titandioxid beschichtet sind, Zeolithe, schwer
25 lösliche Fluoride, wie CaF_2 , YF_3 , Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäuren oder deren Granulate weithin angewendet. Des weiteren können die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe auch organische Füllstoffe, insbesondere Fasern aufweisen. Diese Füllstoffe sind im allgemeinen kommerziell erhältlich.

30

Insbesondere schwere Atome, wie Y und Zr, erhöhen die Röntgenopazität. Daher werden Füllstoffe bevorzugt, die diese Atome aufweisen.

35 Zum besseren Einbau in die Polymermatrix können diese Füllstoffe mit Haftverbesserungsmitteln behandelt werden.

Hierzu sind unter anderem Silane, wie ((1-Propenoxy)ethyl)-trimethoxysilan, ((1-Propenoxy)ethyl)triethoxysilan oder (1-Propenoxy)ethyltrichlorsilan, geeignet.

- 5 Ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll weisen diese Füllstoffe im allgemeinen eine Korngröße im Bereich von 0,02 μm bis 100 μm , bevorzugt von 0,05 bis 10 μm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 5 μm auf, wobei die Form der Füllstoffe keiner besonderen Beschränkung
10 unterliegt. Sie können dementsprechend beispielsweise kugelförmig, splitterförmig, plättchenförmig und/oder faserförmig sein.

- Diese Füllstoffe können einzeln oder als Mischungen
15 eingesetzt werden, wobei der Einsatz von Mischungen unter Umständen Verbesserungen hinsichtlich der Ästhetik und eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ermöglicht.

- 20 Der Füllstoffgehalt der Dentalwerkstoffe, einschließlich der erfindungsgemäßen Ormocere, liegt im Bereich von 1 bis 95 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 50 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 65 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht. Ein hoher Füllstoffgehalt
25 führt zu einem geringen Schrumpf, hervorragenden mechanischen Eigenschaften und zu einer guten Polierbarkeit des ausgehärteten Werkstoffs. Andererseits muß in dem Dentalwerkstoff genügend Bindemittel zur Härtung vorhanden sein. Je gleichmäßiger das Bindemittel in den Füllstoff
30 eingearbeitet werden kann, desto höher kann der Füllstoffgehalt gewählt werden.

Darüber hinaus können die Dentalwerkstoffe der vorliegenden Erfindung Hilfsstoffe aufweisen. Hierzu gehören unter anderem Stabilisatoren, Pigmente oder Verdünnungsmittel.

Der ausgehärtete Dentalwerkstoff zeigt hervorragende Eigenschaften hinsichtlich der Biegefestigkeit, des Elastizitätsmoduls, der Druckfestigkeit, der Haltbarkeit und der Abriebfestigkeit.

- 5 Darüber hinaus zeigen die Dentalwerkstoffe der vorliegenden Erfindung eine ausgezeichnete Polierbarkeit, eine geringe Wasseraufnahme und hervorragende ästhetische Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Transparenz und des Brechungsindexes.

- 10 Neben der Verwendung in Dentalwerkstoffen können die erfindungsgemäßen Ormocere insbesondere zur Beschichtung von Oberflächen dienen.

- Insgesamt zeigen die Ormocere eine schnelle Härtung, eine hohe Transparenz und eine hohe Kratzfestigkeit. Darüber
15 hinaus sind die Ormocere wetterbeständig und umweltfreundlich. Hierbei ist des weiteren noch darauf hinzuweisen, daß die Ormocere bei der Härtung keine Schmierschicht bilden, so daß die Polymerisation nicht unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden muß.

Patentansprüche

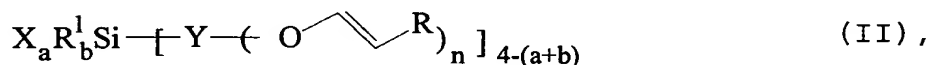
1. Ormocere erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer Siliciumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Siliciumverbindung Vinyl etherreste der Formel (I) umfaßt



worin R Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen.

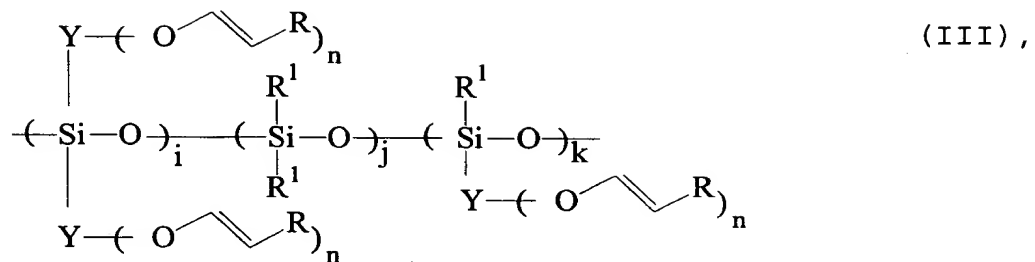
2. Ormocere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Siliciumverbindung

ein monomeres Silan der Formel (II)



worin der Rest R unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, der Rest R^1 unabhängig ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der Rest X eine hydrolysierbare Gruppe und der Rest Y unabhängig einen unsubstituierte oder substituierte aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatome bedeuten, wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch O, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{CO}_2-$, $-\text{SiR}_2-$ und/ oder $-\text{SiR}_2\text{O}-$ ersetzt sein können, und a eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3, b eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 2 und n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 darstellen, oder

ein cyclisches, verzweigtes oder lineares Oligo- bzw. Polysiloxan ist, umfassend Struktureinheiten der Formel (III)



worin die Reste R, R¹ und Y sowie die Zahl n die zuvor genannte Bedeutung haben, i, j und k unabhängig eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 15 sind, wobei jedoch i und k nicht gleichzeitig 0 sein können.

- 5 3. Ormocer gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierbare Gruppe Wasserstoff, Halogen, ein Alkoxy- und/oder Acyloxy-Rest ist.
- 10 4. Ormocer gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch erhältlich, daß man die hydrolytische Kondensation durch einen basischen Katalysator bewirkt.
- 15 5. Ormocer gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der basische Katalysator NH₃, NH₄F, NaOH, KOH und/oder Methylimidazol ist.
- 20 6. Ormocer gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Hydrolyse die Vinyletherreste der Formel (I) kationisch polymerisiert.
- 25 7. Ormocer gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation durch Licht initiiert.
8. Ormocer gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der kationischen Polymerisation zusätzliche kationisch polymerisierbare Monomere hinzu fügt.

9. Verfahren zur Herstellung von Ormoceren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten mischt, danach die Siliciumverbindungen basisch hydrolysiert und anschließend die ethylenisch ungesättigten Reste kationisch polymerisiert.
10. Verwendung von Ormoceren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 in Dentalwerkstoffen.
11. Verwendung von Ormoceren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zur Beschichtung von Oberflächen.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Ormocere erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer
5 Siliciumverbindungen, wobei mindestens eine Siliciumverbindung Vinyletherreste der Formel (I) umfaßt



worin R Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen.

Die neuen Ormocere finden Anwendung in Dentalwerkstoffen und zur Beschichtung von Oberflächen.